

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09232644 A**(43) Date of publication of application: **05.09.97**

(51) Int. Cl.

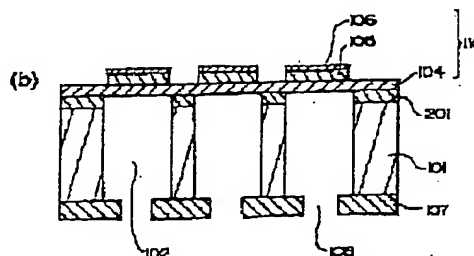
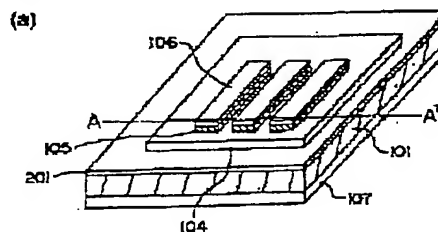
H01L 41/09**B41J 2/045****B41J 2/055****C30B 29/32****H01L 41/187**(21) Application number: **08313830**(22) Date of filing: **25.11.96**(30) Priority: **20.12.95 JP 07332215**(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**(72) Inventor: **MURAI MASAMI****(54) PIEZOELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND INK JET RECORDING HEAD USING IT****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric thin film element with high durability and excellent reliability by satisfying a specific formula for the relation between the film thickness of a platinum lower part electrode and a silicon dioxide film thickeners.

SOLUTION: In the piezoelectric thin film element 110, the relation between the film thickness X of a platinum lower part electrode 104 and the film thickness Y of a silicon dioxide film 201 is specified to satisfy the following inequities; $0.5 \leq X/Y \leq 4$ and $3000 \text{ \AA} \leq X \leq 2 \mu\text{m}$. At this time, if X/Y exceeds 4, the platinum lower part electrode 104 becomes to be easily peeled by the tensile stress thereof, and if X/Y does not exceed 0.5, floating may be caused in the platinum lower part electrode film and a PZT film, and the PZT film becomes to be easily peeled. On the other hand, if the film thickness X of the platinum lower part electrode 104 is lower than 3000 \AA , the adhesive properties of the electrode 104 becomes to be easily deteriorated, while of the film thickness X exceeds $2 \mu\text{m}$, the bond properties becomes to be easily deteriorated. The piezoelectric thin film element with high durability

and excellent reliability can be provided by satisfying the specific formula.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-232644

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 41/09			H 0 1 L 41/08	C
B 4 1 J 2/045			C 3 0 B 29/32	Z
	2/055		B 4 1 J 3/04	1 0 3 A
C 3 0 B 29/32			H 0 1 L 41/18	1 0 1 D
H 0 1 L 41/187				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-313830

(22) 出願日 平成8年(1996)11月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-332215

(32) 優先日 平7(1995)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 村井 正己

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

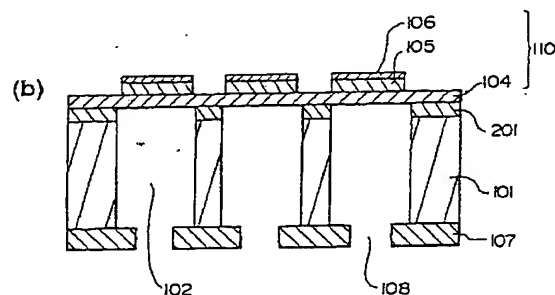
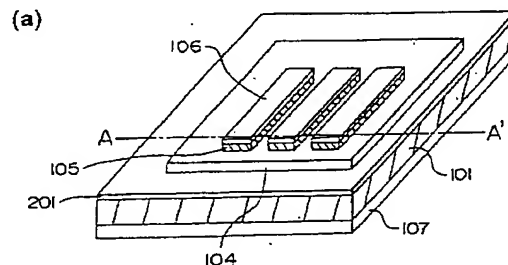
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 圧電体薄膜素子及びこれを用いたインクジェット式記録ヘッド

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐久性及び信頼性を備えた圧電体素子と、この圧電体素子を備え、優れた解像度及び信頼性を備えたインクジェット式記録ヘッドを提供する。

【解決手段】 単結晶シリコン基板101上に形成した二酸化シリコン膜201と、二酸化シリコン膜201上に形成した白金下部電極104と、この上に形成した圧電体膜105と、この上に形成した上部電極106と、を備え、白金下部電極104の膜厚(X)と、二酸化シリコン膜105の膜厚(Y)との関係を、 $0.5 \leq X/Y \leq 4$ であり、かつ $3000 \text{ \AA} \leq X \leq 2 \mu\text{m}$ とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された二酸化シリコン膜と、当該二酸化シリコン膜上に形成された白金下部電極と、当該白金下部電極上に形成された圧電体膜と、当該圧電体膜上に形成された上部電極と、を備えてなる圧電体薄膜素子であって、前記白金下部電極の膜厚(X)と、前記二酸化シリコン膜の膜厚(Y)との関係が、 $0.5 \leq X/Y \leq 4$ であり、かつ $3000 \text{ \AA} \leq X \leq 2 \mu\text{m}$ である圧電体薄膜素子。

【請求項2】 前記二酸化シリコン膜と白金下部電極との間に中間層が形成されてなる請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項3】 前記白金下部電極の膜厚(X)と、前記二酸化シリコン膜の膜厚(Y)との関係が、 $1 \leq X/Y \leq 3$ であり、かつ $3000 \text{ \AA} \leq X \leq 1.5 \mu\text{m}$ である請求項1または請求項2記載の圧電体薄膜素子。

【請求項4】 前記中間層は、少なくともチタン酸化物を含んでなる請求項2記載の圧電体薄膜素子。

【請求項5】 前記中間層の膜厚が、 $200 \text{ \AA} \sim 1500 \text{ \AA}$ である請求項2または請求項4記載の圧電体薄膜素子。

【請求項6】 前記圧電体膜が、チタン酸ジルコン酸鉛である請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項7】 前記圧電体膜の化学式が、 $\text{PbTi}\alpha\text{Zr}\beta(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\gamma\text{O}_3 + \delta\text{PbO}$ 但し、 $\alpha + \beta + \gamma = 1$ 、であり、前記化学式中の α 、 β 、 γ 及び δ が、
 $0.35 \leq \alpha \leq 0.55$
 $0.25 \leq \beta \leq 0.55$
 $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$
 $0 \leq \delta \leq 0.3$

の範囲内にある請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項8】 前記圧電体膜がゾルゲル法により形成されてなる請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子。

【請求項9】 インク室が形成された基板と、当該インク室の一方を封止するとともに、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止するとともに、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなるインクジェット式記録ヘッドであって、前記圧電体薄膜素子が、請求項1ないし請求項8のいずれか一項に記載の圧電体破壊膜素子からなるインクジェット式記録ヘッド。

【請求項10】 前記圧電体膜が、前記インク室に対応する領域のみに形成されてなる請求項9記載のインクジェット式記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電体薄膜素子及びこれを用いたインクジェット式記録ヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、例えば、インクジェット式記録ヘッド等では、インク吐出の駆動源となる振動子を圧電体薄膜素子から構成している。この圧電体薄膜素子は、一般的に、多結晶からなる圧電体薄膜と、この圧電体薄膜を挟んで配置される上電極及び下電極と、を備えた構造を有している。

【0003】この圧電体薄膜の組成は、一般的に、チタン酸ジルコン酸鉛（以下、「PZT」という）を主成分とする二成分系、または、この二成分系のPZTに第三成分を加えた三成分系とされている。これらの組成の圧電体薄膜は、例えば、スパッタ法、ゾルゲル法、レーザアブレーション法及びCVD法等により形成することができる。

【0004】また、本願発明に特に関連した従来技術として、例えば、米国特許第5,265,315号や特表平5-504740号公報がある。

【0005】これらの従来例では、単結晶シリコン基板上に、熱酸化法により二酸化シリコン膜を 2500 \AA 形成した後、アルミニウム、ニッケル、クロム、プラチナ等の下部電極層を $0.2 \mu\text{m}$ 程度の膜厚で積層する。次に、この下部電極層上に、ゾルゲル法により圧電体素子であるPZT膜を $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の膜厚で積層する。

【0006】次いで、このPZT膜上に、上部電極を積層した後、インク室を形成するために、前記単結晶シリコン基板の裏面から選択的にエッチングを行う等、所望の工程を行うことで、インクジェット式記録ヘッドを形成している。

【0007】これらのインクジェット式記録ヘッドは、プリンタ等に設置されるが、今日では、さらなる高解像度の実現が要求されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述したプリンタの解像度を向上させるためには、インク室の大きさを小さくすること、圧電体膜の厚さを薄くすること、が挙げられる。

【0009】しかしながら、前述した構成及び製造方法において、圧電体膜の膜厚を $5 \mu\text{m}$ 以下に形成すると、二酸化シリコン膜と、下部電極膜、あるいは下部電極膜とPZT膜の界面の密着力が低下し、PZT膜の剥離が発生したり、二酸化シリコン膜の応力によりPZT膜の浮きが発生する等、信頼性が低下するという問題がある。

【0010】また、所望のインク吐出を得るためには、圧電体膜の組成を二成分PZTから三成分PZTにすることが望ましい。

【0011】しかしながら、圧電体膜の組成を三成分PZTにすると、PZTに、800℃という焼成温度で熱処理を施すことが必要となり、下部電極膜及びPZT膜の密着力が低下するという問題がある。

【0012】本発明は、このような従来の問題点を解決することを課題とするものであり、耐久性が高く、優れた信頼性を備えた圧電体薄膜素子を提供することを目的とする。さらに、この圧電体薄膜素子を用いることで、高解像度が達成され、信頼性が高いインクジェット式記録ヘッドを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明は、基板上に形成された二酸化シリコン膜と、当該二酸化シリコン膜上に形成された白金下部電極と、当該白金下部電極上に形成された圧電体膜と、当該圧電体膜上に形成された上部電極と、を備えてなる圧電体薄膜素子であって、前記白金下部電極の膜厚(X)と、前記二酸化シリコン膜の膜厚(Y)との関係が、 $0.5 \leq X/Y \leq 4$ であり、かつ $3000 \text{ \AA} \leq X \leq 2 \mu\text{m}$ である圧電体薄膜素子を提供するものである。前記二酸化シリコン膜と白金下部電極との間には、中間層を介在させることもできる。

【0014】このような構成の圧電体素子は、白金下部電極や圧電体膜の密着性が向上されるため、高い耐久性が得られ、信頼性が向上される。

【0015】ここで、前記X/Yが4を超える($X/Y > 4$)と、圧電体膜の焼結後における白金下部電極膜の引っ張り応力と、二酸化シリコン膜の圧縮応力とのバランスが崩れ、白金下部電極膜の引っ張り応力によって、白金下部電極膜が剥離しやすくなる。

【0016】一方、前記X/Yが0.5未満($X/Y < 0.5$)であると、二酸化シリコン膜の圧縮応力が開放され、白金下部電極膜及びPZT膜に浮きが発生したり、PZT膜の剥離しやすくなる。

【0017】また、前記白金下部電極の膜厚(X)が3000Å未満($X < 3000 \text{ \AA}$)であると、PZT膜の焼成時にかかる900℃程度の熱処理により、白金下部電極膜の密着性が劣化しやすくなる。

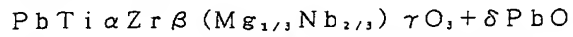
【0018】一方、前記白金下部電極の膜厚(X)が2μmを超える($X > 2 \mu\text{m}$)と、PZT膜の焼成時にかかる熱によって、白金下部電極膜の収縮が大きくなり、白金下部電極膜の密着性が劣化しやすくなる。

【0019】前記白金下部電極の膜厚(X)と、前記二酸化シリコン膜の膜厚(Y)との関係は、 $1 \leq X/Y \leq 3$ であり、かつ $3000 \text{ \AA} \leq X \leq 1.5 \mu\text{m}$ とすることができる。このようにすることで、前記利点がさらに向上される。

【0020】前記中間層は、少なくともチタン酸化物を含むことができる。このようにすることで、白金下部電極膜の密着性をさらに向上することができる。また、前

記中間層の膜厚は、200Å~1500Åに設定することができる。

【0021】また、前記圧電体膜は、チタン酸ジルコン酸鉛から構成することができる。さらにまた、前記圧電体膜の化学式は、



但し、 $\alpha + \beta + \gamma = 1$ であり、前記化学式中の α 、 β 、 γ 及び δ は、 $0.35 \leq \alpha \leq 0.55$ 、 $0.25 \leq \beta \leq 0.55$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.3$ の範囲内であることができる。このようにすることで、この圧電体薄膜素子の圧電歪み定数を大きくすることができる。したがって、これをインクジェット式記録ヘッドに用いた場合、インクを高密度で吐出させることができる。また、前記圧電体膜はゾルゲル法により形成することができる。

【0022】そしてまた、本発明は、インク室が形成された基板と、当該インク室の一方を封止するとともに、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止するとともに、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなるインクジェット式記録ヘッドであって、前記圧電体薄膜素子が、請求項1ないし請求項8のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子からなるインクジェット式記録ヘッドを提供するものである。この構成を備えたインクジェット式記録ヘッドは、高解像度が達成されるとともに、高い信頼性が得られる。

【0023】前記圧電体膜は、前記インク室に対応する領域のみに形成することができる。これによって、前記利点がさらに向上される。

【0024】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る実施の形態について図面を参照して説明する。

【0025】(実施の形態1)図1(a)は、本発明の実施の形態におけるインクジェット式記録ヘッドの概略を示す斜視図、図1(b)は、図1(a)のA-A'断面拡大図、図2(a)~(c)は、図1に示すインクジェット式記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。

【0026】図1(a)及び(b)に示すように、実施の形態1に係るインクジェット式記録ヘッドは、複数のインク室102が形成された単結晶シリコン基板101と、単結晶シリコン基板101上に二酸化シリコン膜201を介して形成された圧電体薄膜素子110と、インク室102の前記と反対側の面を封止するとともに、インク吐出用のノズル口108が形成されたノズル板107と、を備えて構成されている。

【0027】圧電体薄膜素子110は、単結晶シリコン基板101側から順に、白金下部電極104、圧電体膜105及び上部電極106を形成することにより構成されている。圧電体膜105及び上部電極106は、インク室102に対応した位置に設けられている。

【0028】インク室102とノズル口108は、特に図1(b)に示すように、同一ピッチで配置されている。インク室102に対応する位置には、二酸化シリコン膜201が形成されていない。

【0029】なお、実施の形態1では、インク室102の配列方向の長さを100 μ m、その奥行き方向の長さを4mmに設定した。さらに、インク室102の配列方向のピッチは141 μ mとし、解像度は180dpi(dot per inch)とした。また、圧電体膜105の配列方向の長さを80 μ mに設定した。

【0030】ここで、実施の形態1に係るインクジェット式記録ヘッドは、圧電体膜105が、インク室102に対応する領域のみに形成されており、配列方向のインク室102が形成されていない領域には、圧電体膜105が形成されていない構造を備えている。この構造を備えたインクジェット式記録ヘッドは、電圧を印加してインク室102を変形させる際に、インク室が形成されていない領域にも圧電体膜が形成されているインクジェット式記録ヘッドに比べ、印加される電圧が小さくても大きな変位量が得られることになる。

【0031】次に、このインクジェット式記録ヘッドの製造方法を図2に示す工程に沿って説明する。

【0032】図2(a)に示す工程では、面方位(110)を有する単結晶シリコン基板101(基板厚:220 μ m)を、1200 $^{\circ}$ C程度の温度で湿式熱酸化し、単結晶シリコン基板101の両面に二酸化シリコン膜201及び202を同時に形成する。

【0033】次に、この二酸化シリコン膜201上に、白金下部電極形成用膜104A、圧電体膜形成用膜105A及び上部電極形成用膜106Aを、順に形成する。30 実際には、二酸化シリコン膜201と、白金下部電極形成用膜104Aとの間に、両者の密着力を向上させるための中間膜として、チタン膜(膜厚:250Å)、二酸化チタン膜(膜厚:200Å)及びチタン膜(膜厚50Å)を順に形成した。この中間層と、白金下部電極形成用膜104Aは、直流スパッタリング法により4層連続形成した。なお、二酸化チタン膜は、10%酸素雰囲気によるリアクティブスパッタリング法によって形成した。

【0034】圧電体膜形成用膜105Aは、ゾルゲル法により3 μ mの膜厚で形成した。このゾルゲル法により形成した圧電体膜形成用膜105Aは、酢酸鉛0.105モル、ジルコニウムアセチルアセテート0.045モル、酢酸マグネシウム0.005モル及び30mlの酢酸を、100 $^{\circ}$ Cに加熱して溶解させた後、室温まで冷却し、チタンテトライソプロポキシド0.040モル、ペンタエトキシニオブ0.010モルをエチルセロソルブ50mlに溶解させて添加し、アセチルアセトンを30ml添加して安定化させた後、ポリプロピレングリコール(平均分子量400)をゾル中の金属酸化物に対し3 50

0重量%添加し、よく攪拌して均質なゾルを原料とした。

【0035】次に、この調整したゾルを、白金下部電極形成用膜104上にスピンコートで塗布した後、これを400 $^{\circ}$ Cで仮焼成し、膜厚が0.3 μ mの非晶質の多孔質ゲル薄膜を形成した。さらに、このゾルの塗布と、400 $^{\circ}$ Cの仮焼成を2回繰り返して、膜厚が0.9 μ mの多孔質ゲル薄膜を形成した。次いで、RTA(Rapid Thermal Annealing)を用いて、酸素雰囲気中において5秒間で650 $^{\circ}$ Cに加熱し、この状態で1分間保持しプレアニールを行い、膜厚が0.6 μ mの緻密な薄膜とした。これらの操作を5回繰り返して、膜厚が3.0 μ mの結晶質の緻密な薄膜を得た。

【0036】次に、RTAを用いて、酸素雰囲気中で900 $^{\circ}$ Cに加熱し、この状態で1分間保持してアニールを行う。このようにして、膜厚が3.0 μ mの圧電体膜形成用膜105Aを得た。

【0037】次に、得られた圧電体膜形成用膜105Aをフッ酸で溶かし、ICP(プラズマ発光分析)で定量したところ、モル比は、(Pb:Mg:Nb:Zr:Ti)=(1.00:0.05:0.10:0.45:0.40)であった。

【0038】また、分極後、物性を測定したところ比誘電率2000、圧電歪み定数150pC/Nと優れた特性を示した。比誘電率は、極端に高くないが、電気機械結合係数が高いため、大きな圧電歪み定数が得られた。

【0039】次に、得られた圧電体膜形成用膜105A上に、白金からなる上電極形成用膜106Aを直流スパッタリング法により、200Åの膜厚で形成する。

【0040】次いで、二酸化シリコン膜202上に、フォトレジスト膜(図示せず)を形成し、このフォトレジスト膜のインク室102が形成される領域に対応する部分を選択的に除去し、フォトマスク(図示せず)を形成する。次に、このフォトマスクをマスクとして、二酸化シリコン膜202を、フッ酸とフッ化アンモニウムの水溶液でバターンニングし、開口部203を形成する。ここで、この開口部203の奥行き方向、すなわち紙面に垂直な方向を単結晶シリコン基板101の<112>方向と定義する。

【0041】次に、図2(b)に示す工程では、上部電極形成用膜106上の、上部電極が形成される領域に対応する部分に、フォトマスク(図示せず)を形成する。次いで、このフォトマスクをマスクとして、イオンミリングにより上部電極形成用膜106A及び圧電体膜形成用膜105Aをエッチングし、上部電極106及び圧電体膜105を形成する。次に、下部白金電極形成用膜104Aをバターンニングして白金下部電極104を得る。このようにして、上部電極106、圧電体膜105及び白金下部電極104からなる圧電体薄膜素子110を形成した。

【0042】次に、図2(c)に示す工程では、単結晶シリコン基板101の圧電体薄膜素子110が形成されている側を治具により保護する(図示せず)。次いで、これを80℃の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、開口部203が形成された二酸化シリコン膜202をマスクとして、二酸化シリコン膜201が露出するまで単結晶シリコン基板101に異方性エッチングを行う。

【0043】この時、単結晶シリコン基板101の面方位が(110)であり、さらに開口部203の奥行き方向が、<112>方向であることから、インク室102の奥行き方向の辺を形成する側壁の面を(111)面とすることができる。

【0044】ここで、前記異方性エッチングのエッチング溶液として水酸化カリウム水溶液を用いた場合、単結晶シリコン基板101の(110)面と(111)面のエッチング速度の比は、300:1程度となり、単結晶シリコン基板101の厚さ220μmの深さの溝をサイドエッチング1μm程度に抑えることができるので、インク室102を精度よく形成することができる。

【0045】次に、前記治具を固定した状態のまま二酸化シリコン膜202と、露出された二酸化シリコン膜201を、フッ酸とフッ化アンモニウム水溶液でエッチング除去する。このようにして、インク室102を形成し*

めた。

【0046】次に、二酸化シリコン膜201及び202の膜厚と、白金下部電極104の膜厚を変化させて、圧電体膜105の浮きや剥離、白金下部電極104の剥離について、各々の発生頻度について評価した。この結果を表1に示す。

【0047】また、比較として、本発明の請求の範囲以外のものについても同様の評価を行った。

【0048】なお、膜厚の単位はμmで示した。また、発生頻度については、ヘッド単位で評価した。本実施の形態におけるインクジェット記録ヘッドのノズル数は128個とし、その中の1つのノズルに膜の浮きや剥離が起こった場合であっても不良が発生したものとして評価した。判定基準は以下の通りに設定した。

【0049】(判定基準)

白金下部電極あるいは圧電体膜に発生した不良率が2%を超える ×

白金下部電極あるいは圧電体膜に発生した不良率が0.5~2% ○

白金下部電極あるいは圧電体膜に発生した不良率が0.5%未満 ◎

【0050】

【表1】

試料 番号	二酸化 シリコン 膜厚	白金電 極膜厚	白金電極膜厚 二酸化シリコン膜厚	白金電 極剥離	PZT剥離 ・浮き	判定	
比 較 例	1	0.3	0.2	0.67	22.5%	5.8%	×
	2	0.9	0.4	0.44	3.2%	31.6%	×
	3	0.1	0.8	8.00	18.9%	1.8%	×
	4	1.8	0.8	0.44	2.9%	26.4%	×
	5	0.4	1.8	4.50	12.2%	2.1%	×
	6	1.0	2.2	2.20	39.8%	1.2%	×
	7	0.7	0.3	0.43	1.3%	2.4%	×
	8	0.2	1.5	7.50	33.2%	1.2%	×
	9	0.4	2.0	5.00	4.2%	2.3%	×
本 発 明 例	10	0.3	0.4	1.33	0.4%	0.2%	◎
	11	0.5	0.4	0.80	0.4%	0.4%	○
	12	0.7	0.4	0.57	0.5%	0.6%	○
	13	0.3	0.8	2.67	0.3%	0.3%	◎
	14	0.5	0.8	1.60	0.2%	0.3%	◎
	15	0.7	0.8	1.14	0.2%	0.3%	◎
	16	1.0	0.8	0.80	0.6%	0.8%	○
	17	1.4	0.8	0.57	0.6%	1.1%	○
	18	0.8	1.8	2.25	1.3%	0.6%	○
	19	1.2	1.8	1.50	1.4%	0.6%	○
	20	0.3	0.3	1.00	1.3%	1.5%	○
	21	0.5	0.3	0.60	1.4%	1.8%	○
	22	0.6	1.5	2.50	0.3%	0.3%	◎
	23	1.2	1.5	1.25	0.2%	0.4%	◎
	24	0.5	2.0	4.00	1.9%	1.8%	○
	25	1.0	2.0	2.00	1.8%	1.5%	○

【0051】表1に示すように、二酸化シリコン膜の膜厚及び白金下部電極の膜厚と、白金下部電極の剥離及び

圧電体膜の剥離・浮きには、相関関係があることが確認された。

【0052】すなわち、白金下部電極の膜厚が3000Åより小さい場合には、圧電体膜の焼成時にかかる900℃の熱処理により、圧電体膜中の鉛が白金下部電極及び二酸化シリコン膜に拡散して、白金下部電極の密着性が著しく低下してしまう傾向にある。

【0053】一方、白金下部電極の膜厚が2μmを超えると、圧電体膜の焼成時に係る熱によって、白金下部電極の収縮が大きくなり、白金下部電極の密着性が低下する傾向にある。

【0054】(白金下部電極の膜厚)/(二酸化シリコン膜の膜厚)>4である場合には、圧電体膜の焼成後における白金膜の引っ張り応力と、二酸化シリコン膜の圧縮応力のバランスが崩れ、白金膜の引っ張り応力によって、白金下部電極が剥離してしまう傾向にある。

【0055】一方、(白金下部電極の膜厚)/(二酸化シリコン膜の膜厚)<0.5である場合には、二酸化シリコン膜の圧縮応力の開放により、白金下部電極及び圧電体膜に浮きが発生したり、圧電体膜に剥離が発生する。これは、インク室を形成した時に、二酸化シリコン膜の圧縮応力を支えていた単結晶シリコン基板が除去されることにより、二酸化シリコン膜の圧縮応力が開放されるために起こる現象である。

【0056】また、(白金下部電極の膜厚)/(二酸化シリコン膜の膜厚)≥0.5の場合には、二酸化シリコン膜の圧縮応力より白金下部電極の引っ張り応力が勝るため、圧電体膜の浮きは発生しない。

【0057】以上から、白金下部電極の密着性を確保し、圧電体膜の浮きや剥離の発生を防止するには、二酸化シリコン膜と白金下部電極の膜厚を、

$0.5 \leq (\text{白金下部電極の膜厚}) / (\text{二酸化シリコン膜の膜厚}) \leq 4$

に設定し、かつ、白金下部電極の膜厚を、

$3000 \text{ Å} \leq (\text{白金下部電極の膜厚}) \leq 2 \mu\text{m}$

に設定することが必要である。

【0058】さらに、二酸化シリコン膜と白金下部電極の膜厚を、

$1 \leq (\text{白金下部電極の膜厚}) / (\text{二酸化シリコン膜の膜厚}) \leq 3$

に設定し、かつ、白金下部電極の膜厚を、

$3000 \text{ Å} \leq (\text{白金下部電極の膜厚}) \leq 1.5 \mu\text{m}$

に設定することが望ましい。

【0059】次に、表1に示す資料番号14と同じ構成を備えたインクジェット式記録ヘッドを完成させ、耐久性試験を行った。この試験は、圧電体薄膜素子に、パルス幅1ミリ秒、電圧30Vの矩形電圧を1×108回かけて、その前後でのインクの吐出を評価する方法を採用した。この結果、この構成を備えたインクジェット式記録ヘッドは、全く変化がなく、極めて信頼性が高いこと

が確認できた。

【0060】なお、実施の形態1では、インク室102に露出した二酸化シリコン膜201をエッチングにより全て除去したが、これに限らず、インク室102に露出した二酸化シリコン膜201の一部を除去してもよく、または除去しないで全てを残してもよい。この場合であっても、インク室102を形成する際に二酸化シリコン膜の圧縮応力を支えていた単結晶シリコン膜が除去されるのは同じなので、同等の効果が得られるのは、いうまでもない。

【0061】また、圧電体膜105の組成は、二成分系のチタン酸ジルコン酸鉛でも、膜厚を大きくすれば十分なインク吐出特性が得られるが、より高密度化のインクジェット式記録ヘッドを得る場合には、化学式が、 $\text{PbTi}\alpha\text{Zr}\beta(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\gamma\text{O}_3 + \delta\text{PbO}$ 但し、 $\alpha + \beta + \gamma = 1$ であり、前記化学式中の α 、 β 、 γ 及び δ が、

$0.35 \leq \alpha \leq 0.55$ $0.25 \leq \beta \leq 0.55$

$0.1 \leq \gamma \leq 0.4$

$0 \leq \delta \leq 0.3$

の範囲内であることが望ましい。これは、二成分系の圧電体膜だと、圧電歪み定数が100pC/N程度と低いいため、インクを吐出させるために必要な膜厚が、三成分系のものより大きくなるためである。

【0062】なお、実施の形態1では、圧電体膜の膜厚を3μmとしたが、これに限らず、圧電体膜の剥離は、二酸化シリコン膜と白金下部電極との応力のバランスが崩れることに起因することから、圧電体膜の膜厚が5μm以下であれば前記と同様の効果が得られるものである。

【0063】(実施の形態2) 実施の形態1で得たインクジェット式記録ヘッドに対して、二酸化シリコン膜201の膜厚を5000Å、白金下部電極104の膜厚を8000Åとして、中間層の構成を変えたインクジェット式記録ヘッドを試作し、これについて白金下部電極104の剥離状況、圧電歪み定数を調査した。中間層は、単層あるいは多層膜とし、二酸化シリコン膜201上に、第1のチタン層、酸化チタン層及び第2のチタン層を順に形成した。

【0064】なお、前記中間層を構成する第1のチタン層、酸化チタン層及び第2のチタン層と、白金下部電極104は、直流スパッタリング法により4層連続形成した。また、酸化チタン層は、10%酸素雰囲気によるリアクティブスパッタリング法によって形成した。その他の膜構造、製造方法は、実施の形態1と同様とした。

【0065】前記中間層の構成と評価結果を表2に示す。なお、膜厚の単位はÅとし、圧電歪み定数の単位は、pC/Nとした。判定基準は以下の通りに設定した。

【0066】(判定基準)

白金下部電極の剥離発生率が5%を超える × * [0067]
 白金下部電極の剥離発生率が0.5~5% ○ [表2]
 白金下部電極の剥離発生率が0.5%未満 ◎ *

試料 番号	チタン層1	酸化 チタン層	チタン層2	白金電極 剥離	圧電歪み 定数	判定	
比較 例	1	50	0	0	72.6%	102	×
	2	100	0	0	55.1%	108	×
	3	200	0	0	43.5%	110	×
	4	500	0	0	40.2%	115	×
	5	50	100	0	11.0%	125	×
	6	800	700	100	5.5%	106	×
本発 明 例	7	100	100	0	3.1%	130	○
	8	100	100	50	1.9%	138	○
	9	200	100	50	0.5%	140	◎
	10	200	200	0	1.5%	132	○
	11	200	200	50	0.4%	150	◎
	12	200	300	50	0.4%	148	◎
	13	200	200	100	0.8%	139	○
	14	200	200	200	1.4%	133	○
	15	200	300	100	0.7%	135	○
	16	200	500	50	1.8%	134	○
	17	300	200	50	0.4%	150	◎
	18	400	200	50	0.5%	142	◎
	19	500	200	50	0.6%	136	○
	20	500	300	50	0.6%	135	○
	21	500	500	50	1.3%	125	○

【0068】表2から、前記中間層に酸化チタン層が含まれない場合は、白金下部電極の密着力が著しく劣ることが立証された。また、中間層に酸化チタン層が含まれていても、この中間層の膜厚が200Åより薄い際には、白金下部電極に対する密着層としての機能を果たさないことが立証された。さらにまた、中間層の膜厚が1500Åを超えると、密着力は確保できるが、圧電歪み定数が小さくなるという結果となり、高密度化には適さない。

【0069】なお、前記中間層は、二酸化シリコン膜201側に形成された第1のチタン層の膜厚が、200~400Å、酸化チタン層の膜厚が、100~300Å、酸化チタン層上に形成された第2のチタン層の膜厚が、50~100Åであることが特に好適である。

【0070】中間層の構成を前述した構成とし、かつ中間層の膜厚を、200~1500Å、さらに好適には、300~800Åに設定すれば、白金下部電極の密着力に優れ、圧電特性に優れた圧電体素子を得ることができる。

【0071】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、大きな圧電歪み定数を得るのに不可欠な三成分系の圧電体膜の高温処理においても、白金下部電極が剥離したり、圧電体膜に浮きや剥離が発生することを防止でき

る。したがって、耐久性に優れ、信頼性が高い圧電体素子を得ることができる。さらに、この圧電体薄膜素子を用いることで、高解像度が達成され、信頼性が高いインクジェット式記録ヘッドを得ることができる。また、前記圧電体素子を薄膜化することが可能であるため、より解像度の高いインクジェット式記録ヘッドを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

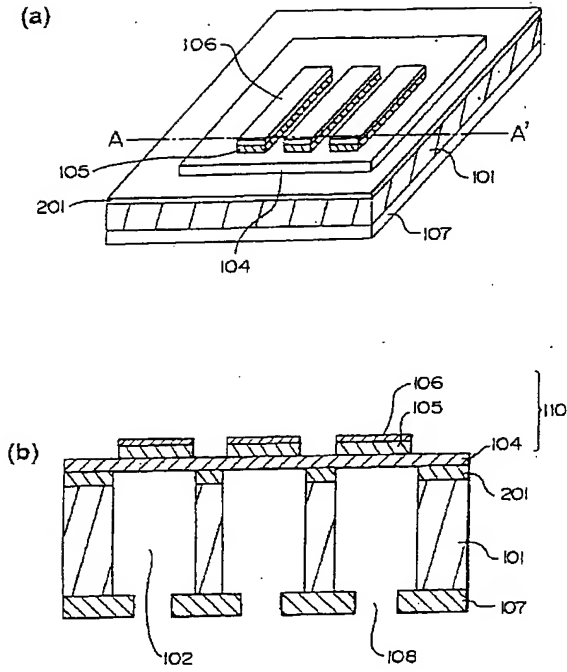
【図1】(a)は、本発明の実施の形態におけるインクジェット式記録ヘッドの概略を示す斜視図である。(b)は、図1(a)のA-A'断面拡大図である。

【図2】図1に示すインクジェット式記録ヘッドの製造工程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 101 単結晶シリコン基板
- 102 インク室
- 104 白金下部電極
- 105 圧電体膜
- 106 上部電極
- 107 ノズル板
- 108 ノズル口
- 201、202 二酸化シリコン膜
- 203 開口部

【図1】



【図2】

